

AROMATIC DICARBOXYLIC ACID DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF**Publication number:** JP63225338**Publication date:** 1988-09-20**Inventor:** TAMARU SHINJI; KUBO MOTONOBU**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:**

- **International:** C07C69/88; C07C67/08; C07C67/10; C07C67/30;
C07C69/92; C08F18/14; C08F18/20; C07C67/00;
C07C69/00; C08F18/00; (IPC1-7): C07C67/08;
C07C67/10; C07C69/88; C07C69/92

- **european:**

Application number: JP19860314653 19861223**Priority number(s):** JP19860252439 19861022**[Report a data error here](#)****Abstract of JP63225338**

NEW MATERIAL: An aromatic dicarboxylic acid derivative shown by formula I (Y is H or 6-14C perfluoroalkenyl). **EXAMPLE:** 5-(Perfluorononenoxy)isophthalic acid diallyl ester. **USE:** A raw material for cured resins having water resistance and heat resistance useful in producing fiber reinforced plastics, an improver for alkyd resin or an intermediate thereof. **PREPARATION:** For example, hydroxylisophthalic acid is esterified with allyl alcohol in a solvent such as toluene in the presence of a catalyst such as sulfuric acid to give a hydroxy aromatic dicarboxylic acid derivative (when Y is H in the formula I) shown by formula II, a novel compound, which is reacted with a perfluoroalkene shown by the formula XF (X is Y except H) such as hexafluoropropene trimer in a solvent such as dimethylformamide in the presence of a base such as triethylamine at 0-40 deg.C to give a compound shown by formula I wherein Y is X.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-225338

⑬ Int.Cl.¹

C 07 C 69/88
67/08
67/10
69/92

識別記号

厅内整理番号

6917-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月20日

6917-4H

審査請求 有

発明の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法

⑯ 特願 昭61-314653

⑰ 出願 昭61(1986)12月23日

優先権主張 ⑯ 昭61(1986)10月22日 ⑮ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭61-252439

⑱ 発明者 田丸 真司 大阪府吹田市千里山西3丁目31番10号

⑲ 発明者 久保 元伸 大阪府豊中市熊野町4丁目13番1号

⑳ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉑ 代理人 弁理士 田村 嶽

明細書

1. 発明の名称

芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法

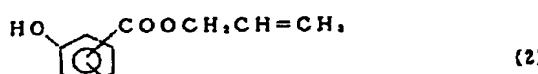
2. 特許請求の範囲

(1) 式

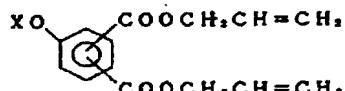


(Yは水素原子又は炭素数6~14のバーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体。

(2) 式

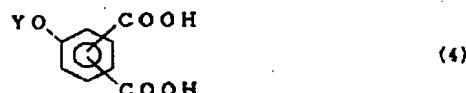


で示されるヒドロキシ芳香族ジカルボン酸誘導体とXF(Xは炭素数6~14のバーフルオロアルケニル基を示す)で表わされるバーフルオロアルケンを反応させることを特徴とする式

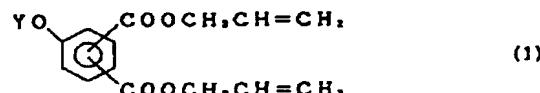


(Xは上記に同じ)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の製法。

(4) 式



(Yは水素原子又は炭素数6~14のバーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸とアリルアルコールを反応させることを特徴とする式



(Yは上記に同じ)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体の製法。

3. 発明の詳細な説明

(商業上の利用分野)

特開昭63-225338-(2)

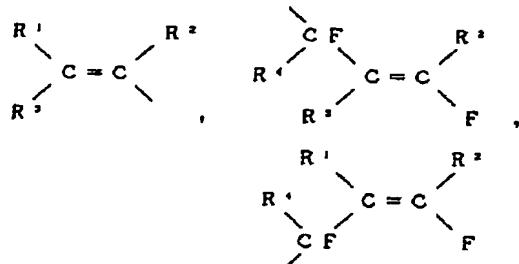
本発明は新規な芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法に関する。本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体は耐水性と耐熱性を有する新規な硬化性樹脂の原料、アルキッド樹脂などの改質剤、またはこれらの中間体として有用である。

(従来の技術)

ヘキサフルオロプロベンオリゴマーを4-ヒドロキシフタル酸又は5-ヒドロキシイソフタル酸と反応させ、それに対応するパーフルオロアルケニルオキシ(イソ)フタル酸を製造することは公知である(特開昭58-140851及び特開昭60-51148)。また4-パーフルオロアルケニルオキシフタル酸のジアルキルエステルも公知である(特開昭61-24547)。しかし、これら公知の化合物はいずれも単独で又は二重結合を有する他の化合物と重合可能な二重結合を分子内に有していない。

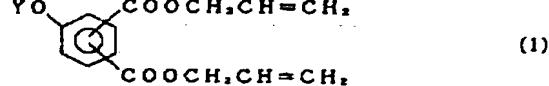
(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は単独で又は二重結合を有する他



(R¹, R²及びR³はそれぞれ炭素数1~6のパーフルオロアルキル基またはいずれかの一つがF原子、その他は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基を示し、R⁴は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を示す。)で表わされる基を示すことができ、特に好適なものとしてはヘキサフルオロプロベンの2量体又は3量体、テトラフルオロエチレンの4~7量体からフッ素原子1個が脱離して形成される基を挙げることができ、構造式で表示すると下記のとおりである。

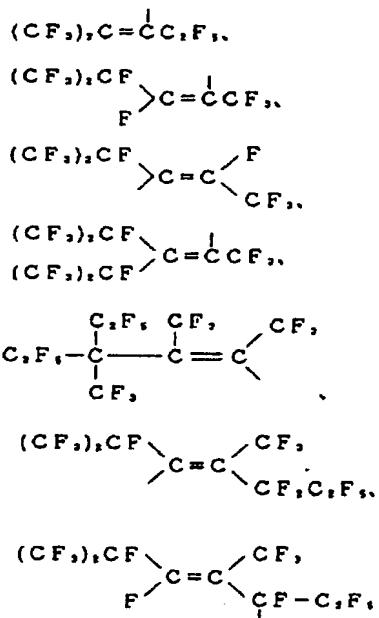
本発明は式



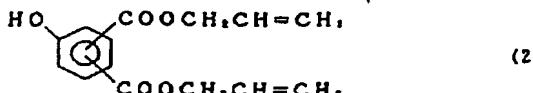
(Yは水素原子又は炭素数6~14のパーフルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法に係る。

本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体はその2個の2-プロペニルオキシカルボニル基のうち一方が他方に対してオルソ位、メタ位、パラ位に結合する全ての異性体を包含する。

Yで表わされるもののうち炭素数8~14のパーフルオロアルケニル基としては例えば式



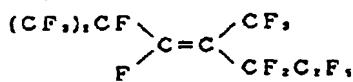
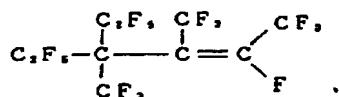
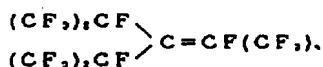
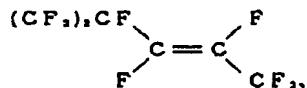
本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体を製造するには例えば式



で示されるヒドロキシ芳香族ジカルボン酸誘導体とXF(Xは炭素数6~14のバーフルオロアルケニル基を示す)で表わされるバーフルオロアルケンを反応させる。

上記化合物(2)は新規化合物であり、これを製造するには例えばヒドロキシフルタル酸をアリルアルコールで触媒の存在下にエステル化する。反応は通常ヒドロキシフルタル酸1モルに対して、アリルアルコール約2~40モル使用して行うのが好ましい。触媒には、硫酸、パラトルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素エチルエーテラートなどが例示される。反応温度は好ましくは約50~200°C、反応時間は適宜定めればよく一般に約30分~20時間程度が好ましく、反応圧力は特に制限はない。この反応は溶媒中で行うのが好ましい。溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレン、クアリルエーテ

示すると、下記のとおりである。



反応は塩基の存在下、溶媒中で行うのが好ましい。塩基としては例えばトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン等のアミン類、アルカリ金属またはその水酸化物等を、溶媒としてはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジ

ルなど水と共に沸し、実質的には水と混合して溶液を形成しないものが好ましい。生成した化合物(2)は公知の方法、例えば精餾、抽出、蒸留、クロマトグラフィー等で精製可能であるが、精製を行わずに、次工程でXFで表わされるバーフルオロアルケンと反応させることもできる。

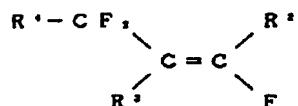
式XFで表わされるバーフルオロアルケンとしては例えば式



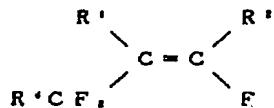
(R¹, R²及びR³はそれぞれ炭素数1~6のバーフルオロアルキル基またはいずれかの一つがF原子、その他は炭素数1~6のバーフルオロアルキル基を示す)で表わされる化合物を示すことができ、特に好適なものとしてはヘキサフルオロブロベンの2量体及び3量体、テトラフルオロエチレンの4~7量体を挙げることができ、構造式で例

ノチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒が好適に使用できる。化合物(2)とバーフルオロアルケンの割合は通常前者1モルに対して後者を約1~10モル用いるのが好ましい。反応温度は適宜選択できるが約0~40°C、特に約0~20°Cの範囲が好ましい。塩基は化合物(2)1モルに対して約2~20モルの範囲で用いるのが好適である。目的物である化合物(3)は通常、固体が液体に溶解した有機化合物混合系の分離について用いられる公知の方法で分離、回収できるが、例えば大過剰の希塩酸中に反応生成物を加え生成した沈殿を回収し、これを減圧下で蒸留することにより回収することができる。

(5)式のXFで表わされる化合物の中には

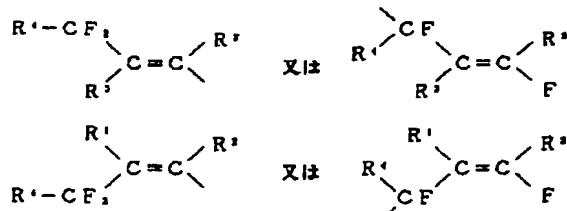


及び



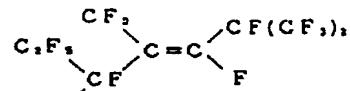
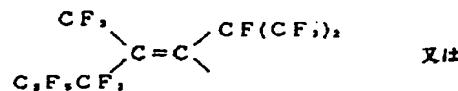
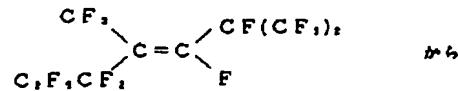
で示される化合物が包含される。

これらからは、それぞれ



が生成する。

より具体的には例えば



が生成する。

また本発明の芳香族ジカルボン酸誘導体は例えば式



(Yは水素原子又は炭素数6~14のパーアルオロアルケニル基を示す)で表わされる芳香族ジカルボン酸とアリルアルコールを反応させることによつても得られる。化合物(4)は公知の化合物である。反応は溶媒中で行うのが好ましい。溶媒として

の重合性化合物、例えばフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリルと共重合して、耐水性が付与された硬化体となるプレポリマーを生成する。更に本発明の化合物をフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリルなどのプレポリマーに混合、硬化させ耐水性の付与された硬化物を得ることも可能である。

更に本発明の化合物は炭素一炭素二重結合を分子中に少なくとも1個有する、プレポリマーの分子量には達しない程度の分子量を有する化合物と混合されて、硬化性樹脂を提供することもできる。このような化合物には、次のものがあるがこれに限られないことはいうまでもない。

(i) 不飽和多塩基性カルボン酸または不飽和多価アルコールエステル

多塩基性カルボン酸と多価アルコールとの組合体であつて、少なくともいずれかが不飽和多塩基性カルボン酸または不飽和多価アルコールである

ては水と共沸し、実質的には水と混合しないものが好ましく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ジアリルエーテルなどを挙げることができる。化合物(4)とアリルアルコールの割合は通常前者1モルに対して後者を約2~10モル用いるのが好ましい。反応温度は適宜選択できるが約50~200℃、特に約70~180℃の範囲が好ましい。目的物である化合物(1)は通常、固体が液体に溶解した有機化合物混合系の分離について用いられる公知の方法で分離、回収でき、例えば纖維、蒸留、ガスクロマトグラフィー等により回収することができる。

本発明の化合物は過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルの存在で熱重合することができ、二重結合を有する重合体(プレポリマー)を生成する。プレポリマーは、熱硬化性樹脂および光、電子線などの活性エキルギー線硬化性樹脂であつて、硬化体は耐水性が優れている。また本発明の化合物は他

ものである。

多塩基性カルボン酸には、不飽和多塩基性カルボン酸および飽和多塩基性カルボン酸があり、前者には、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等が例示され、後者には、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が例示される。詳細については、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック基礎編第258~275頁(ジカルボン酸)」(昭和61年1月30日、株式会社培風館発行)に記載されている。

多価アルコールには、飽和多価アルコール及び不飽和多価アルコールがあり、前者には、エチレンゲリコール、プロピレンゲリコール等炭素数2~8のアルカンジオール等が例示され、後者には、ブテンジオール、3,4-ジヒドロキシ-1,5-ヘキサジエン、ベンタエリスリトールジアリルエーテル等が例示される。詳細については、前掲「高分子塩基性カルボン酸と飽和多価アルコールとの組合体である。

(Ⅳ) 多価エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸の付加体

多価エポキシ化合物への不飽和モノカルボン酸の付加体である。

多価エポキシ化合物には、多エポキシ炭化水素、多エポキシハロゲン化水素、多エポキシアルコール、多エポキシアルデヒド、多エポキシカルボン酸等があり、飽和化合物も不飽和化合物も含まれ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する限り、これらの組合体、いわゆるエポキシ樹脂も含まれる。多価エポキシ化合物を例示すると、ビスフェノールA-ジグリシルエーテル、キオペンチルグリコールジグリシルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキサイド、エポキシ化大豆油等が例示される。不飽和モノカルボン酸については、(ii)で述べた化合物を例示することがで

子データ・ハンドブック基礎編第283~322頁(グオール及び多価アルコール)」に記載されている。

一般的には、不飽和多塩基性カルボン酸またはこれ及び飽和多塩基性カルボン酸と飽和多価アルコールとの組合体である。

(ii) 不飽和モノカルボン酸エステル

不飽和モノカルボン酸及び多塩基性カルボン酸と多価アルコールとの組合体である。

不飽和モノカルボン酸には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等が例示され、マレイン酸モノアルキル(アルキルの炭素数1~8)、フマル酸モノアルキル(アルキルの炭素数1~8)、イタコン酸モノアルキル(アルキルの炭素数1~8)等の不飽和ジカルボン酸のハーフエステルも含まれる。

多塩基性カルボン酸および多価アルコールについては、(i)ですべて述べたとおりである。

一般的には、不飽和モノカルボン酸及び飽和多

きる。

(v) ポリエーテルポリオール不飽和モノカルボン酸エステル

多価アルコールへのアルキレンオキサイドの付加体(ポリエーテルポリオール)と不飽和モノカルボン酸とのエステルである。

アルキレンオキサイドにはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の炭素数2~8のもの及び一部の水素原子がハロゲン原子、例えば塩素原子で置換されたものがある。

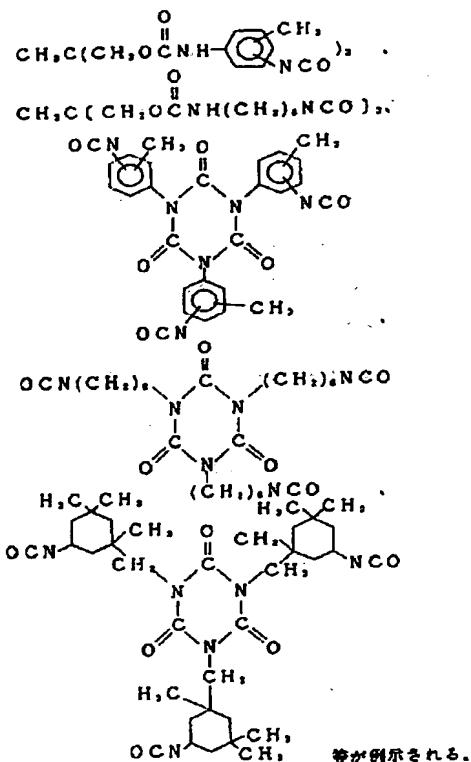
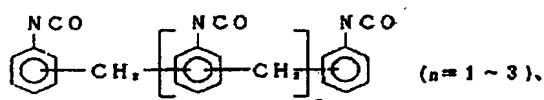
多価アルコール及び不飽和モノカルボン酸については、(i)及び(ii)ですべて述べたとおりである。

(vi) 不飽和ウレタン

遊離のイソシアネート基を有する可溶可融性の化合物(液状または分枝状構造を形成して、網目状構造を形成していない)への多価アルコールの不飽和モノカルボン酸部分エステル付加体である。

ここで過渡のイソシアネート基を有するものとして、多価イソシアネートならびに多価アルコール及び／又はポリエーテルポリオールへの多価イソシアネートの付加体を挙げることができる。

多価イソシアネートには、トリレンジイソシアネート、ジメチレンベンゼンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、ジメチレンシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロングイソシアネート、トリアエニルメタントリイソシアネート、



多価アルコールについては(i)、ポリエーテルポリオールについては(iv)で述べたとおりである。多価アルコールの不飽和モノカルボン酸部分エステルとしては2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

これら(i)～(v)の化合物は単独で又は2種以上混合して用いることもできる。

上記硬化性組成物において本発明化合物の配合割合は約1～99% (重量%、以下同様)とするのが好ましく、約20～80%の範囲が特に好ましい。

本発明では上記の硬化性組成物の硬化に際して、必要に応じ反応性希釈剤としてエチレン性不飽和化合物を使用することができる。エチレン性不飽和化合物としては反応性希釈剤として公知の各種の化合物を使用できる。

従つて、本発明の化合物の用途は、これらのブ

レポリマーの原料であり、硬化体の原料である。具体的には、ホモブレンポリマーおよび共ブレンポリマーは繊維強化プラスチック、ガラスクロスブリブレグ等の製造に用いられる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて詳しく説明する。

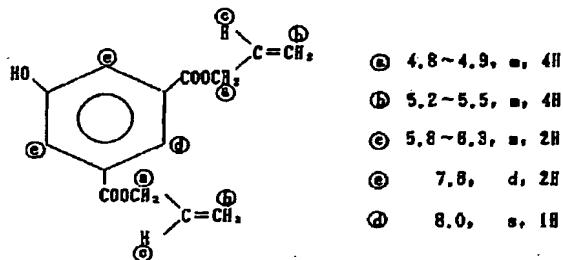
実施例1

5-ヒドロキシイソフタル酸0.2モルを攪拌機、冷却管、温度計を備えた反応容器に入れ、アリルアルコール0.6モル、トルエン300ml、硫酸1.3g、2-メトキシフェノール0.2gを加えて加熱下に還流させた。発出していく水分は冷却管で凝縮後、トルエンと分離しトルエンは連続的に反応容器へ返送した。8時間後に加熱を停止し、放冷した。この時点で発出した水分の合計は7mlであった。反応液を飽和食塩水を用いて水層が酸性を示さなくなるまで洗浄した後、トルエンを減圧下に留去した。この濃縮液を減圧下に蒸留して5-ヒドロ

キシイソフタル酸ジアリルエステル27g(収率52%)

を得た。

b.p. 202~205°C / 5 mmHg

¹H-NMR (TMS基準, アセトン-d₆中, δ ppm)

かくして得られた5-ヒドロキシイソフタル酸ジアリルエステル26gをジメチルホルムアミド90mlに溶解し、トリエチルアミン31gを加え攪拌しながら室温下にヘキサフルオロプロベン3量体45gを10分間で滴下し、攪拌を続けた。2時間後、反応液を多量の希塩酸中に投入し沈殿した油状物を分離、水洗して減圧下に蒸留し5-(バーフルオロノキニルオキシ)イソフタル酸ジアリルエステ

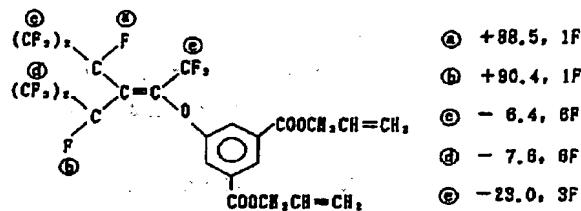
ル41g(収率59%)を得た。

b.p. 150~152°C / 4 mmHg

¹⁹F-NMR (外部標準 CF₃COOH, CDCl₃中)

高磁場側を正とする値で化学シフ

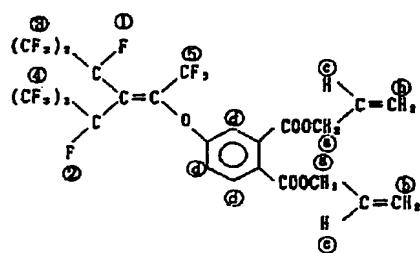
ト(δ ppm)を表示



実施例2

実施例1における5-ヒドロキシイソフタル酸の代りに4-ヒドロキシフタル酸を用いた以外は実施例1と同様にして4-(バーフルオロノキニルオキシ)フタル酸ジアリルエステルを得た。

b.p. 160~162°C / 7 mmHg

¹H-NMR(THS基準, CDCl₃中, δ ppm) (外部標準 CF₃COOH, CDCl₃中, δ ppm)

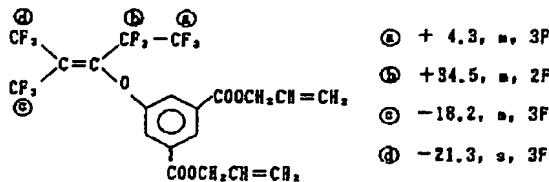
①	4.7~4.8, m, 4H	①	+88.7, 1F
②	5.2~5.5, m, 4H	②	+90.2, 1F
③	5.7~6.2, m, 2H	③	-6.7, 6F
④	7.0~7.7, m, 3H	④	-7.8, 6F
⑤		⑤	-23.1, 3F

実施例3

実施例1におけるヘキサフルオロプロベン3量体の代りに2量体30gを用い、5-ヒドロキシイソフタル酸ジアリルエステルとの反応温度を0~4°Cとする以外は実施例1と同様にして5-(バーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジア

ルエステル39gを得た。

b.p. 128~131°C / 5 mmHg

¹⁹F-NMR (外部標準 CF₃COOH, CDCl₃中, δ ppm)

実施例4

実施例2におけるヘキサフルオロプロベン3量体の代りにテトラフルオロエチレン5量体50gを用いる以外は実施例2と同様にして4-(バーフルオロデセニルオキシ)フタル酸ジアリルエステルを得た。

b.p. 165~167°C / 8 mmHg

(以上)

出 脱 人 ダイキン工業株式会社

代 理 人 弁理士 田 村 勝

手続補正書(自発)

昭和62年2月18日

特許庁長官
成

1. 事件の表示

昭和61年特許第314653号



2. 発明の名称

芳香族ジカルボン酸誘導体及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(285) ゲイキン工業株式会社

4. 代理人

〒530 大阪市北区曾根崎1丁目2番8号

マルビル 電話 06(365) 0170

(8153)弁理士 田村 勝



5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」の項

7. 補正の内容

別紙添付の通り



補正の内容

A. 明細書の記載を下記のように訂正します。

(1) 第26頁第4行~7行

⑥ + 4.3, m, 3F ⑦ + 4.3, 3F

⑧ + 34.5, m, 2F ⑨ + 34.5, 2F

⑩ - 18.2, m, 3F ⑪ - 18.2, 3F

⑫ - 21.3, m, 3F ⑬ - 21.3, 3F

(以上)